

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-157293

(43)Date of publication of application : 18.06.1996

(51)Int.Cl.

C30B 15/00

C30B 15/22

C30B 29/06

H01L 21/208

(21)Application number : 06-300479

(71)Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD

(22)Date of filing : 05.12.1994

(72)Inventor : TAKANO KIYOTAKA

IINO EIICHI

SAKURADA MASAHIRO

YAMAGISHI HIROTOSHI

(54) PRODUCTION OF SILICON SINGLE CRYSTAL ALMOST FREE FROM CRYSTAL DEFECT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a silicon single crystal by the Czochralski method with high productivity.

CONSTITUTION: When a silicon single crystal is produced by the Czochralski method, a grown silicon single crystal is passed through the high temp. region from the m.p. of silicon to 1,200°C within <200min at the time of crystal growth and it is passed through the low temp. region of 1,200-1,000°C within 130min.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 26.09.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3285111

[Date of registration] 08.03.2002

[Number of appeal against examiner's] 2001-19211

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

26.10.2001

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The time amount which passes through the low-temperature region from 1200 degrees C to 1000 degrees C at the time of crystal growth The manufacture approach of a silicon single crystal characterized by making it it have been 130 or less minutes. [the silicon single crystal raised when manufacturing a silicon single crystal with the Czochralski method]

[Claim 2] The time amount to which the silicon single crystal raised when manufacturing a silicon single crystal with the Czochralski method passes the pyrosphere from the melting point of silicon to 1200 degrees C at the time of crystal growth is 200. The time amount which is under a part and passes through the low-temperature region from 1200 degrees C to 1000 degrees C The manufacture approach of a silicon single crystal characterized by making it it have been 130 or less minutes.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the approach of manufacturing the silicon single crystal by the Czochralski method with few crystal defects (CZ process) by the sex from Takao.

[0002]

[Description of the Prior Art] If particle adheres on the silicon single crystal wafer used for a semiconductor device, a pattern piece etc. will be caused at the time of semiconductor device manufacture. Especially pattern width of face of the latest device (64M DRAM) Since it is very detailed, it is [0.3 micrometers and] at the time of such pattern formation. Also in existence of 0.1-micrometer particle, abnormalities, such as a pattern piece, will be caused and the yield at the time of device manufacture will be reduced remarkably. Therefore, the particle which adheres on a silicon wafer must be decreased as much as possible.

[0003] For this reason, in the silicon wafer production process, severe managements (investigation of a generation source, the check of a cleaning effect, level management of a clean room, inspection before shipment of a final product, etc.) of particle are performed using the particle counter.

[0004] The laser spot of about 10-100 micrometers is irradiated at a wafer, and the measurement method of the conventional particle counter condenses effectively the feeble scattered light by the particle on a wafer front face with many optical fibers and integrating spheres, and changes into an electrical signal by the photoelectric element. Therefore, the conventional particle counter will have counted the number of the points (luminescent spot) that dispersion of the light on the front face of a wafer took place.

[0005] By the way, it remains in the wafer by which processing manufacture was carried out as it was without a detailed crystal defect's (COP's) occurring during silicon single crystal growth and disappearing during crystal cooling. if this wafer is washed in the mixed liquor of the aqueous ammonia (NH₄ OH) generally performed for particle removal, and hydrogen peroxide solution (H₂ O₂) -- since the crystal defect section has the early etch rate -- a wafer front face -- becoming depressed (pit) -- it will be formed. (This pit is called COP.)

[0006] When the number of particle was measured for such a silicon wafer at said particle counter, not only wafer surface adhesion particle but dispersion of the light by this pit was detected, and there was a fault that the true number of particle was not called for.

[0007] It is known compared with the wafer with which especially the wafer manufactured from the silicon single crystal which was able to be pulled up by the CZ process was manufactured from the silicon single crystal by the FZ method (FZ method), and the epitaxial wafer which grew up the silicon single crystal thin film on the wafer by the CZ process that there is much this COP remarkably.

[0008] If the rate of crystal growth is extremely reduced on the other hand in order to decrease the crystal defect (COP) introduced at the time of silicon single crystal training in a CZ process (for example, 0.4 or less mm/min), it is known that it will also be remarkably improvable (for example, refer to JP,2-267195,A). However, although it can be improved by COP in having only reduced the rate of crystal growth to conventional 1 mm/min, as mentioned above 0.4 mm/min or less in order to improve COP, the productivity of a single crystal will become below one half, and the remarkable rise of cost will be brought about.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention was made in view of such a trouble, and aims at obtaining a silicon single crystal with few crystal defects (COP) by the CZ process from Takao by the CZ process.

[0010]

[Means for Solving the Problem] this invention persons are what completed this invention as a result of a CZ process's investigating and considering various relation between the heat history which the growth single crystal received at the time of silicon single crystal growth, and the introduced crystal defect. [when the place made into the main summary manufactures a silicon single crystal by the CZ process] The time amount to which the silicon single crystal raised passes the pyrosphere from the melting point of silicon to 1200 degrees C at the time of crystal growth is 200. It is under a part. The time amount which passes through the low-temperature region from 1200 degrees C to 1000 degrees C It is the manufacture approach of a silicon single crystal characterized by making it it have been 130 or less minutes.

[0011] Hereafter, although this invention is explained to a detail, in advance of explanation, lessons is taken from each vocabulary, and it explains beforehand.

1) Say the thing of washing from which SC-1 washing removes the organic substance and particle with the mixed liquor ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$) of ammonia and a hydrogen peroxide.

Especially the removal capacity of particle is high.

2) COP [Crystal Originated Particle] If the silicon wafer after polish is washed SC-1, a pit will be formed in a wafer front face, and if this wafer is measured at a particle counter, a pit will also be detected as particle with original particle. COP is called in order to distinguish such a pit from original particle. Generally, an increment of COP knows that oxide-film pressure-proofing will deteriorate (P58 - month, the volume for wafer washing specification [of chip makers] and "trouble" ULSI industrial-engineering urgent report edit committees and the line reference from the December, 1993 [70 or] 20 1st edition 1st ** per day). Moreover, since there was such a phenomenon, the silicon wafer by the conventional CZ process was not able to be used as a wafer for particle monitors (wafer for getting to know the true number of particle) used at a device process etc.

[0012] When this invention persons did low-speed growth, when the growth rate was made to change suddenly at a low speed from a high speed at the time of crystal growth, it turned out that COP is carrying out the consistency fall from the about 8cm upper part (existing growing region) from the point changing [growth rate] that it should solve why COP decreases. This is abbreviation from the melting point of silicon as a crystal defect dissipating stage. It suggests that the pyrosphere to 1,200 degrees C has influenced.

[0013] Then, a silicon single crystal is from the melting point of silicon at the time of crystal growth. When [with various temperature distributions] it pulls up and investigates for every furnace, this pyrosphere pass time correlation with the time amount and COP which are taken to pass the pyrosphere to 1,200 degrees C When it was less than 200 minutes, it turned out that COP increases rapidly. Therefore, in order to decrease COP and to obtain the silicon single crystal by the CZ process with few crystal defects, it is from the melting point of silicon at the time of crystal growth. The time amount which passes the pyrosphere to 1,200 degrees C It turned out that it is necessary to make it it have been 200 minutes or more.

[0014] and time amount which passes this pyrosphere at the time of crystal growth for considering as 200 minutes or more -- the rate of crystal growth -- super-low ** (0.4 mm/min following) -- then, although it is good, as mentioned above, productivity falls remarkably and cannot attain the purpose of this invention. Then, like drawing 1 (b), a heat insulator is lengthened in the upper part, structure in a furnace is used as an up incubation mold, and it is from the melting point of silicon. Time amount to which a growth silicon single crystal passes this by extending the pyrosphere to 1,200 degrees C to the upper part It was made for it to have been 200 minutes or more.

[0015] however -- like [although COP with a minute size of 0.16 micrometers or less was able to decrease the silicon single crystal which was able to be pulled up from the furnace of such an up incubation mold in one half compared with the conventional method (drawing 1 (a)), when carrying out low-speed growth] -- not decreasing -- the -- the upper -- the inclination which COP with a large

size of 0.16 micrometers or more increases from a conventional method was seen (drawing 3 III reference). the place which investigated the crystal temperature at the time of a crystal actually growing in order to analyze this phenomenon -- an up incubation mold (henceforth an annealing article) -- drawing 2 curve (III) like -- from the melting point of silicon as having planned the time amount which passes the pyrosphere to 1,200 degrees C -- a low-speed article -- the same -- Although it had been 200 minutes or more, it turned out that the above-mentioned result has been brought. Therefore, in order to decrease COP to low-speed ****, the impossible thing became clear only by control of a pyrosphere.

[0016] then -- if the crystal cooling curve of drawing 2 is seen paying attention to a low-temperature region -- annealing article From 1,200 degrees C the pass time of the low-temperature region to about 1,000 degrees C should pass time amount conventionally longer than elegance (quenching article: curve I) -- although it is, the low-speed article (curve II) with extremely few COP consistencies should pass still longer time amount -- it turns out that it has passed through the low-temperature region.

[0017] The point defect itself which serves as a nucleus of COP from these things since the reason nil why a COP consistency is extremely low, and the pyrosphere of 1,200 or more degrees C were passed for a long time in the low-speed article receives a disappearance operation, and then it is. Since [being long] time amount passage was carried out, reacted with oxygen etc., and the low-temperature region to about 1,000 degrees C was grown up and condensed, and it was guessed whether the consistency fall was carried out. Although a huge pit with a diameter of about 20 micrometers is observed in a low-speed article, it is actually the consistency. It is very as few as two or less [100 //cm]. therefore, the crystal defect of COP -- about -- It is in the condition of a point defect in a pyrosphere 1,200 degrees C or more. From 1,200 degree C after passing through a dissipating stage by the slope diffusion reported at the society etc. recently, or the pair annihilation reaction produced according to the degree of supersaturation of point defects In an about 1,000-degree C low-temperature region With impurities, such as oxygen, and the involved defective growth A huge defect It is thought that it forms (Jpn.J.Appl.Phys.Vol.32 (1993) P1740-1758, J.Electrochem.Soc.Vol.140 No.11 November 1993P3306 - 3316 reference). That is, the thing with extremely little COP of a low-speed article is detected by the particle counter as COP. It only says that there are few pits with a size of 0.2 micrometers or less, and they condense and grow and form the bigger pit.

[0018] then, this invention persons -- from the melting point of silicon the pass time of the pyrosphere to 1,200 degrees C -- a low-speed article -- the same -- By considering as 200 minutes or more The disappearance operation of the point defect itself used as the nucleus of COP is performed (the same of this point is said of annealing article), and it is after that. From 1,200 degrees C Pass time of the low-temperature region to 1,000 degrees C If it considers as 150 or less minutes and sudden cooling is carried out conventionally like elegance Oxygen etc. and the involved defective growth did not take place, but it proposed at the header point that a crystal without COP, especially a huge pit could be grown up (Japanese Patent Application No. 6-134274). the cooling process of the crystal in this invention -- the drawing 2 curve IV -- like -- it comes out, and it is, and conventionally, to elegance, that rate of crystal growth is the same, or has about ten percent of a fall.

[0019] Then, since it became clear that defective growth was controlled when carrying out sudden cooling of the low-temperature region in this invention from the result of invention proposed at the above place, If it compares with elegance conventionally and sudden cooling (overly [Pass time of the low-temperature region from 1200 degrees C to 1000 degrees C 130 It carries out to below a part.] sudden cooling) of the low-temperature region is carried out further Even if the disappearance effectiveness of a point defect faded with lack (200 under part) of metaphor pyrosphere pass time, a header and this invention were completed for the ability of subsequent defective growth or a condensation process to be controlled to abbreviation completeness. the cooling process of the crystal in this invention -- the drawing 2 curve V -- like -- it came out, and it is, and the rate of crystal growth is conventionally the same to elegance, or improvement in about about 1 - twenty percent was aimed at. Therefore, while COP is sharply improvable to elegance conventionally, improvement in productivity can also be performed.

[0020] It is the abbreviation whose crystal temperature is the melting point of silicon when

manufacturing a silicon single crystal by the CZ process. It is gradually cooled until it results [from 1,412 degrees C] in a room temperature. These temperature distribution can be carried out because this invention changes the structure in a furnace like drawing 1 (d) with the configuration and location of the structure which makes a subject the carbon installed in the furnace since it can change. The modification approach of the structure in a furnace can consider various modes, and is not restricted to the mode of drawing 1 (d), but a permutation is variously possible for it. in short -- a crystal cooling process -- the drawing 2 curve V -- like -- what is necessary is for it to be alike and just to have become

[0021]

[Function] this invention -- from the melting point of metaphor silicon the pyrosphere pass time to 1,200 degrees C -- 200 a part -- the following -- the disappearance effectiveness of a point defect -- at least -- pass time of the low-temperature region from 1200 degrees C to 1000 degrees C since it shortens with 130 or less minutes and sudden cooling of the crystal is overly carried out -- subsequent defective growth or a condensation process -- abbreviation -- it can control completely.

[0022]

[Example]

(An example 1, examples 1-4 of a comparison) To the 18"phi quartz crucible, 50kg of raw material polycrystalline silicon was charged by the CZ process, and the crystal of 6"phi and bearing <100> was pulled up in five modes. The relation of the structure in these furnaces and a crystal cooling process is as having been shown in Table 1. (I) The quenching article (example 1 of a comparison) by the conventional method, the low-speed article by the same structure in a furnace as (II) quenching article, Growth rate (III) 0.4 mm/min (example 2 of a comparison), From the melting point of silicon The annealing article annealed to 1,000 degrees C (example 3 of a comparison), (IV) From the melting point of silicon 1,200 degrees C is from annealing and 1,200 degree C. 1,000 degrees C is the pass time from quenching (example 4 of a comparison), and (V) 1200 degree C to 1000 degrees C. It is this invention (example 1) which overly carried out sudden cooling with 130 or less minutes.

[0023]

[Table 1]

実施例、比較例の条件と結果の対照表

	炉内構造	結晶冷却過程	結果 (COP)
実施例 1 (超急冷却)	図1 (d)	図2 曲線V	図3 V
比較例 1 (従来品)	図1 (a)	図2 曲線I	図3 I
比較例 2 (低速品)	図1 (a)	図2 曲線II	図3 II
比較例 3 (徐冷品)	図1 (b)	図2 曲線III	図3 III
比較例 4 (高温徐冷 低温急冷)	図1 (c)	図2 曲線IV	図3 IV

[0024] After crystal growth, after performing PW processing (mirror polishing), it washed, keeping whenever [solution temperature] at 77 degrees C in SC-1 penetrant remover which a liquid presentation becomes $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$. Then, the number of particle was counted in particle measuring instrument LS-6030. In addition, in order to distinguish from exogenous particle, SC-1 washing and particle measurement were performed repeatedly 5 times. It was shown for every COP size distribution after repeating SC-1 washing to drawing 3 5 times and performing a result to it. Since (I) and the pyrosphere of 1,200 or more degrees C are quenching, defective nuclear density is high, but since at least 1,200 or less degrees C are quenching, not through the growth process, only COP with a small size of 0.10 to 0.16 micrometers has brought many results. Since (II) and the pyrosphere of 1,200 or more degrees C are annealing molds, they are considered that defective

nuclear density is low, but since it is an annealing mold extremely in the low-temperature region of 1,200 or less degrees C, the defect grew up and condensed, and has grown large, and it is considered that it has stopped counting as COP. (III) That it is the same as that of (II), and since the pyrosphere of 1,200 or more degrees C is an annealing mold, it is considered that defective nuclear density is low. Although a low-temperature region 1,200 degrees C or less is not like a low-speed article, since it is an annealing mold, it is thought that the size rise inclination arose to a quenching article (I) which is looked at by the COP size distribution. pass the point defect dissipating stage according to the pyrosphere of 1,200 or more degrees C at (IV) -- getting down -- in addition -- and -- from 1,200 degrees C pass the defective growth process in the low-temperature region to about 1,000 degrees C -- since it is absent, it is thought that COP reduction more than a low-speed article was enabled. However, the rate of crystal growth of (IV) fell about ten percent compared with (I). In (V), with lack of the point defect dissipating stage by the pyrosphere 1200 degrees C or more, although a upward tendency is looked at by (IV), as for COP, compared with the conventional (I), a remarkable improvement effect is accepted from it. Moreover, the rate of crystal growth of (V) improved about about 1 to twenty percent compared with (I).

[0025]

[Effect of the Invention] By this invention, it can compare with the former decreasing COP of the silicon single crystal manufactured by the CZ process, and it can be performed by the rate of crystal growth more than equivalent. And although the rate of crystal growth was reduced, it solves to the silicon single crystal obtained, and does not have a huge pit in it. Therefore, the silicon single crystal of high quality with few crystal defects can be obtained by the sex from Takao. Moreover, since there is little COP, in the conventional CZ process, supply also of the silicon wafer for particle monitors production was difficult also the wafer is attained by this invention. Therefore, the silicon single crystal by the good CZ process can be offered less than [the cost average or it] conventionally, and the utility value in the industrial world is very high.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] (a) It is the outline sectional view having shown the structure in a furnace of the quenching article by the conventional method.

(b) It is the outline sectional view having shown the structure in a furnace of an annealing article with an up incubation mold.

(c) It is the outline sectional view having shown an example of the structure in a furnace in the case of carrying out invention proposed previously. (Elevated-temperature annealing + low-temperature sudden cooling mold)

(d) It is the outline sectional view having shown an example of the structure in a furnace in the case of carrying out this invention. (Super-quenching mold)

[Drawing 2] It is drawing having shown the crystal cooling process over each structure in a furnace.

[Drawing 3] It is drawing to each crystal cooling process having shown the result of COP.

[Description of Notations]

- 1 -- Chamber
- 2 -- Silicon single crystal
- 3 -- Crucible
- 4 -- Carbon heater
- 5 -- Heat insulator
- 6 -- Up expanding heat insulator
- 7 -- Heat insulator for this inventions

[Translation done.]

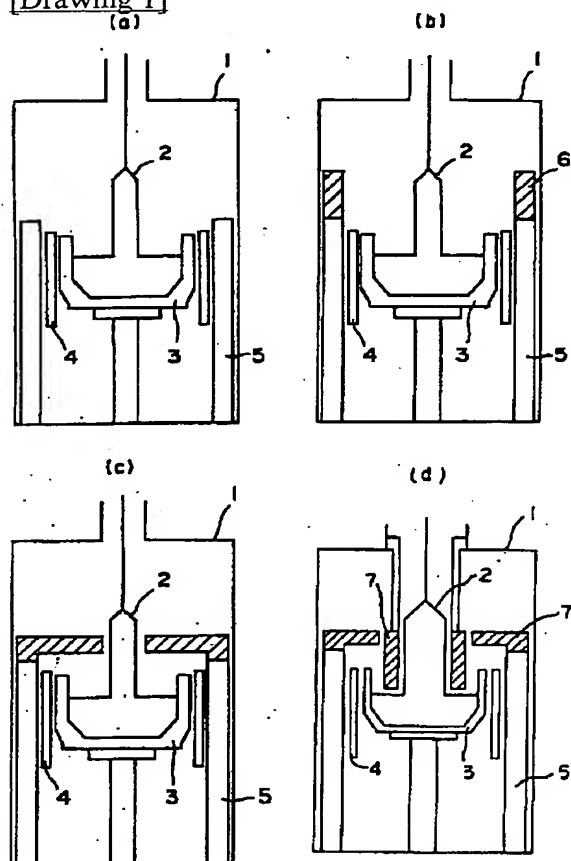
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

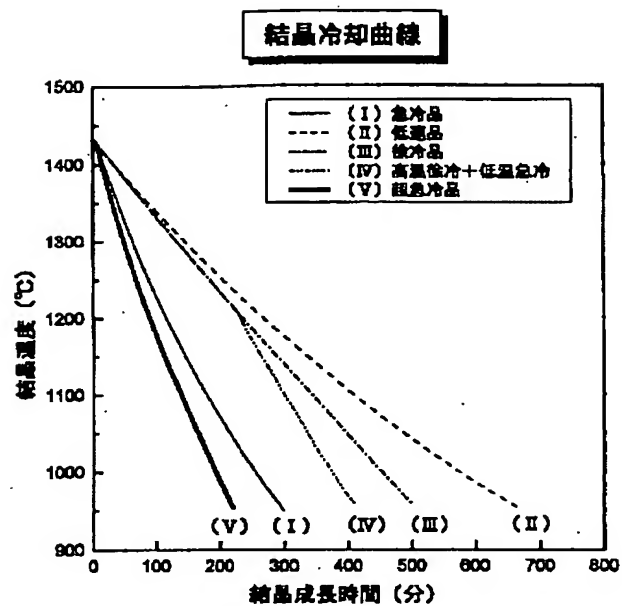
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

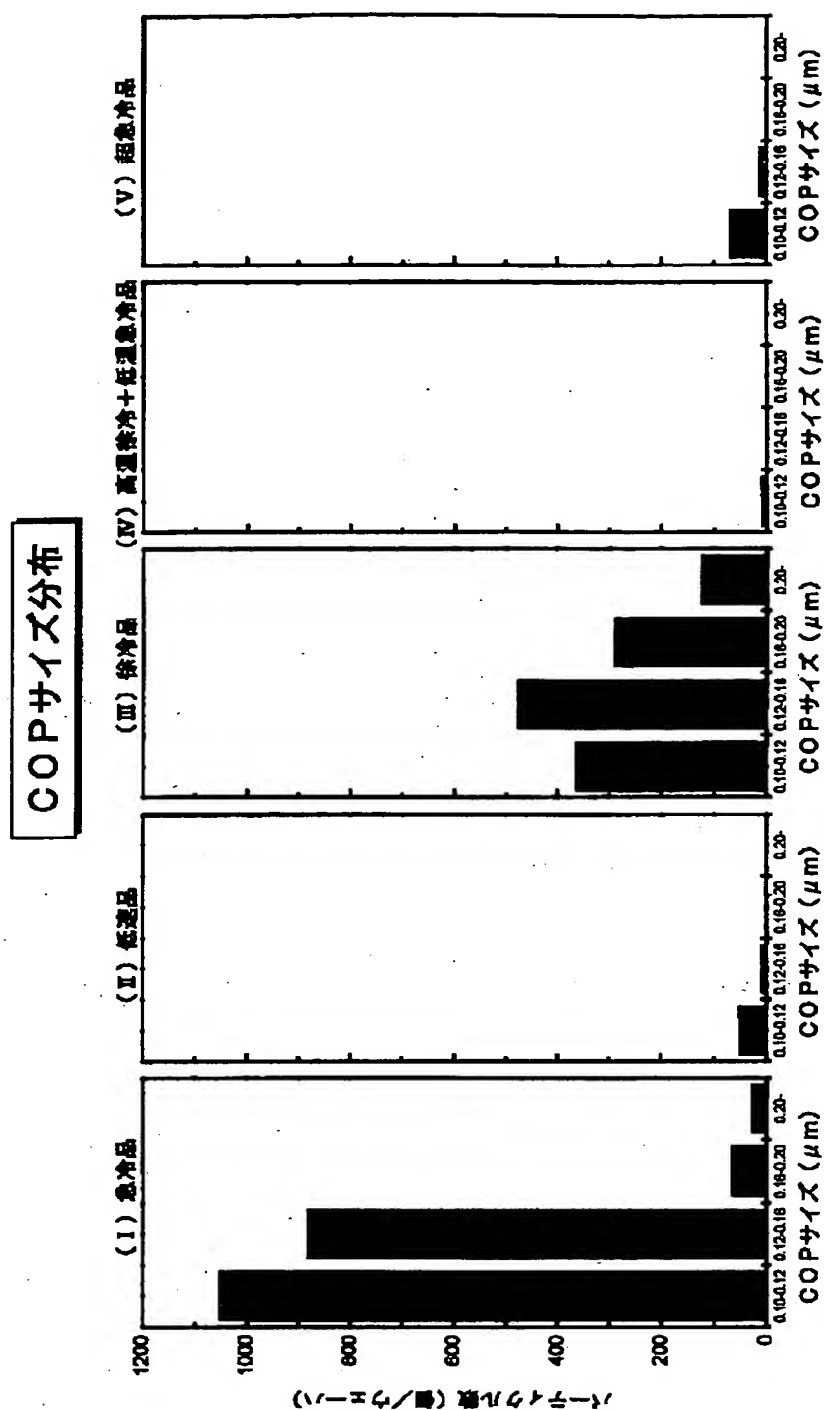
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-157293

(43)Date of publication of application : 18.06.1996

(51)Int.Cl.

C30B 15/00
C30B 15/22
C30B 29/06
H01L 21/208

(21)Application number : 06-300479

(71)Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD

(22)Date of filing : 05.12.1994

(72)Inventor : TAKANO KIYOTAKA
INO EIICHI
SAKURADA MASAHIRO
YAMAGISHI HIROTOSHI

(54) PRODUCTION OF SILICON SINGLE CRYSTAL ALMOST FREE FROM CRYSTAL DEFECT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a silicon single crystal by the Czochralski method with high productivity.

CONSTITUTION: When a silicon single crystal is produced by the Czochralski method, a grown silicon single crystal is passed through the high temp. region from the m.p. of silicon to 1,200° C within <200min at the time of crystal growth and it is passed through the low temp. region of 1,200-1,000° C within 130min.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.09.1997
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 26.09.2001
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3285111
[Date of registration] 08.03.2002
[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-19211
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 26.10.2001
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-157293

(43) 公開日 平成8年(1996)6月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 15/00		Z		
15/22				
29/06	5 0 2 K	7202-4G		
H 0 1 L 21/208	P			

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-300479

(22) 出願日 平成6年(1994)12月5日

(71) 出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(72) 発明者 高野 清隆

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社半導体磯部研究所内

(72) 発明者 飯野 栄一

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社半導体磯部研究所内

(72) 発明者 桜田 昌弘

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平
150番地信越半導体株式会社白河工場内

(74) 代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶欠陥の少ないシリコン単結晶の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 結晶欠陥の少ないチョクラルスキー法によるシリコン単結晶を高生産性で得る。

【構成】 チョクラルスキー法によってシリコン単結晶を製造する場合において、育成されるシリコン単結晶が結晶成長時にシリコンの融点から 1,200°Cまでの高温域を通過する時間が 200分未満であり、1,200°Cから 1,000°Cまでの低温域を通過する時間が 130分以下となるようにすることを特徴とする、シリコン単結晶の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チョクラスキー法によってシリコン単結晶を製造する場合において、育成されるシリコン単結晶が結晶成長時に1200℃から1000℃までの低温域を通過する時間が130分以下となるようにすることを特徴とする、シリコン単結晶の製造方法。

【請求項2】 チョクラスキー法によってシリコン単結晶を製造する場合において、育成されるシリコン単結晶が結晶成長時にシリコンの融点から1200℃までの高温域を通過する時間が200分未満であり、1200℃から1000℃までの低温域を通過する時間が130分以下となるようにすることを特徴とする、シリコン単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、結晶欠陥の少ないチョクラスキー法（CZ法）によるシリコン単結晶を、高生産性で製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスに使用されるシリコン単結晶ウェーハ上にパーティクルが付着すると、半導体デバイス製造時にパターン切れなどを引き起してしまう。特に最先端のデバイス（64M DRAM）のパターン幅は0.3μmと非常に微細であるため、このようなパターン形成時には0.1μmのパーティクルの存在でもパターン切れ等の異常を引き起こし、デバイス製造時の歩留りを著しく低下させてしまう。従って、シリコンウェーハ上に付着するパーティクルは極力減少させなければならない。

【0003】このためシリコンウェーハ製造工程では、パーティクルカウンターを使用してパーティクルの厳重な管理（発生源の究明、洗浄効果のチェック、クリーンルームのレベル管理、最終製品の出荷前検査等）が行われている。

【0004】従来のパーティクルカウンターの測定方式は、例えばウェーハに10～100μm程度のレーザースポットを照射し、ウェーハ表面上のパーティクルによる微弱な散乱光を、多数の光ファイバや積分球で有効に集光し、光電素子で電気信号に変換するというものである。従って、従来のパーティクルカウンターはウェーハ表面での光の散乱が起った点（輝点）の数をカウントしていることになる。

【0005】ところで、シリコン単結晶成長中には微細な結晶欠陥（COP）が発生し、結晶冷却中に消滅しないで、そのまま加工製造されたウェーハ中に残存する。このウェーハをパーティクル除去のため一般に行われるアンモニア水（NH₃・OH）と過酸化水素水（H₂O₂）の混合液中で洗浄すると、結晶欠陥部はエッチング速度が早いので、ウェーハ表面に窪み（ビット）が形成されることになる。（かかるビットをCOPと称している。）

【0006】このようなシリコンウェーハを前記パー

ティクルカウンターでパーティクル数を測定すると、ウェーハ表面付着パーティクルのみならず、かかるビットによる光の散乱をも検出してしまい、真のパーティクル数が求められないという欠点があった。

【0007】特に、CZ法により引き上げられたシリコン単結晶から製造されるウェーハは、浮遊帯溶融法（FZ法）によるシリコン単結晶から製造されたウェーハや、CZ法によるウェーハ上にシリコン単結晶薄膜を成長させたエピタキシャルウェーハに比べて、著しくこのCOPが多いことが知られている。

【0008】一方、CZ法において、シリコン単結晶育成時に導入される結晶欠陥（COP）を減少させるためには、結晶成長速度を極端に低下（例えば0.4mm/min以下）させれば、著しく改善できることも知られている（例えば、特開平2-267195号公報参照）。しかし、COPを改善するために、単に結晶成長速度を従来の1mm/min以上から、0.4mm/min以下に低下させたのでは、COPは改善できるものの、単結晶の生産性が半分以上となり、著しいコストの上昇をもたらしてしまう。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題点を鑑みなされたもので、CZ法によって結晶欠陥（COP）の少ないシリコン単結晶を、高生産性で得ることを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、CZ法によって、シリコン単結晶成長時にその成長単結晶が受けた熱履歴と、導入された結晶欠陥との関係を種々、調査し検討した結果本発明を完成させたもので、その主な要旨とするところは、CZ法によってシリコン単結晶を製造する場合において、育成されるシリコン単結晶が結晶成長時にシリコンの融点から1200℃までの高温域を通過する時間が200分未満であり、1200℃から1000℃までの低温域を通過する時間が130分以下となるようにすることを特徴とする、シリコン単結晶の製造方法である。

【0011】以下、本発明を詳細に説明するが、説明に先立ち各用語につき予め解説しておく。

1) SC-1洗浄とは、アンモニアと過酸化水素の混合液（NH₃・OH:H₂O₂:H₂O=1:1:5）で有機物とパーティクルを除去する洗浄のことをいう。特にパーティクルの除去能力が高い。

2) COP [Crystal Originated Particle] とは、研磨後のシリコンウェーハをSC-1洗浄すると、ウェーハ表面にビットが形成され、このウェーハをパーティクルカウンターで測定すると、ビットも本来のパーティクルとともにパーティクルとして検出される。この様なビットを本来のパーティクルと区別するためにCOPと呼称する。一般に、COPが増加すると、酸化膜耐圧は劣化することが知られている（「半導体メーカーのウェーハ洗浄仕様と問題点」 ULSI生産技術緊急レポート編

集委員会編、P58~70、1993年12月20日第1版第1刷発行参照)。またこのような現象があるため、従来のCZ法によるシリコンウェーハは、デバイス工程等で使用されるパーティクルモニター用のウェーハ(真のパーティクル数を知るためのウェーハ)としては、用いることができなかった。

【0012】本発明者らは、低速成長させると何故、COPが減少するのかを解明すべく、結晶成長時に成長速度を高速から低速に急変させてみたところ、COPは成長速度変化点からではなく、その約8cm上部(既成長部)から密度低下していることが判った。このことは、結晶欠陥消滅過程として、シリコンの融点から約1,200℃までの高温域が影響していることを示唆する。

【0013】そこで、シリコン単結晶が結晶成長時に、シリコンの融点から1,200℃までの高温域を通過するのに要する時間とCOPとの相関を、各種温度分布を持った引き上げ炉ごとに調査したところ、この高温域通過時間が200分未満だとCOPが急激に増加することがわかった。従って、COPを減少させ、結晶欠陥の少ないCZ法によるシリコン単結晶を得るには、結晶成長時にシリコンの融点から1,200℃までの高温域を通過する時間が200分以上となるようにする必要があることが判った。

【0014】そして、結晶成長時にこの高温域を通過する時間を200分以上とするには、結晶成長速度を極低速(0.4mm/min以下)とすればよいが、それでは前記のように、生産性が著しく低下し、本発明の目的を達し得ない。そこで、炉内構造を例えば図1(b)のように断熱材を上部に伸ばし上部保温型とし、シリコンの融点から1,200℃までの高温域を上部に拡張することによって、成長シリコン単結晶がこれを通過する時間を200分以上となるようにした。

【0015】しかし、このような上部保温型の炉から引き上げられたシリコン単結晶は0.16μm以下の微小サイズのCOPは、従来法(図1(a))に比べ半分に減少させることが出来たものの低速成長させた時ほど減少せず、その上0.16μm以上の大きいサイズのCOPは、従来法より増加する傾向が見られた(図3III参照)。この現象を解析する為、実際に結晶が成長した際の結晶温度を調査したところ、上部保温型(以下、徐冷品という)でも図2曲線(III)のように、シリコンの融点から1,200℃までの高温域を通過する時間は、企図した通り低速品と同様200分以上となっているにもかかわらず、上記結果となっていることが判った。従って、COPを低速品並に減少させるためには、高温域の制御のみでは不可能であることが判明した。

【0016】そこで、低温域に着目して図2の結晶冷却曲線を見ると、徐冷品は1,200℃から1,000℃程度までの低温域の通過時間は、従来品(急冷品:曲線I)より長い時間を経ているが、COP密度が極端に少ない低速

品(曲線II)は、更に長い時間を経て、低温域を通過していることが判る。

【0017】これらのことから、低速品でCOP密度が極端に低い理由は、1,200℃以上の高温域を長く通過した為に、COPの核となる点欠陥そのものが消滅作用を受け、次に1,000℃程度までの低温域を長い時間通過した為に、酸素等と反応し、成長・凝集して密度低下したのではないかと推察された。実際、低速品では直径20μm程度の巨大なビットが観察されるが、その密度は100ヶ/cm²以下と非常に少ない。したがって、COPといった結晶欠陥は、およそ1,200℃以上の高温域では点欠陥の状態にあり、最近学会等で報告されている坂道拡散、あるいは点欠陥同士の過飽和度に依拠して生じる対消滅反応により消滅過程を経た後、1,200℃から1,000℃程度の低温域で、酸素等の不純物と絡んだ欠陥成長により巨大な欠陥を形成するものと考えられる(Jpn. J. Appl. Phys. Vol.32(1993) P1740~1758, J.Electrochem. Soc. Vol.140 No.11 November 1993 P3306~3316参照)。すなわち、低速品のCOPが極端に少ないのは、パーティクルカウンターでCOPとして検出される0.2μm以下のサイズのビットが少なくと言うだけであって、それらが凝集・成長してより大きなビットを形成しているのである。

【0018】そこで、本発明者らは、シリコンの融点から1,200℃までの高温域の通過時間は低速品と同様200分以上とすることによって、COPの核となる点欠陥そのものの消滅作用を行い(この点は徐冷品も同様)、その後1,200℃から1,000℃までの低温域の通過時間を150分以下として、従来品と同様急冷却すれば、酸素等と絡んだ欠陥成長が起こらず、COP特に巨大なビットのない結晶を成長させることが出来ることを見出し先に提案した(特願平6-134274)。この発明における結晶の冷却過程は、図2曲線IVのごときであり、その結晶成長速度は従来品に対し、同じか約1割程度の低下がある。

【0019】そこで本発明においては、上記先に提案した発明の結果から低温域を急冷却すれば、欠陥成長が抑制される事が判明したため、従来品に比し更に低温域を急冷却(1200℃から1000℃までの低温域の通過時間を130分以下とする超急冷却)すれば、例え高温域通過時間の不足(200分未満)により点欠陥の消滅効果が薄れても、その後の欠陥成長あるいは凝集過程を略完全に抑制できることを見出し、本発明を完成させた。本発明における結晶の冷却過程は、図2曲線Vのごときであり、その結晶成長速度は従来品に対し、同じか約1~2割程度の向上がはかられた。従って、従来品に対し、COPを大幅に改善できるとともに、生産性の向上もできる。

【0020】CZ法によってシリコン単結晶を製造する場合においては、結晶温度はシリコンの融点である約1,412℃から室温に至るまで徐々に冷却される。この温度分布は炉内に設置されたカーボンを主体とする構造物

10

20

30

40

50

の形状・位置により変更が可能である為、本発明は、例えば図1(d)のように炉内構造を変更することで実施が可能である。炉内構造の変更方法は、種々の態様が考えられ、図1(d)の態様に限られず、種々置換が可能である。要するに結晶冷却過程が図2曲線Vのごときになっていればよい。

【0021】

【作用】本発明では、例えばシリコンの融点から1,200℃までの高温域通過時間が200分未満で点欠陥の消滅効果が少なくとも、1200℃から1000℃までの低温域の通過時間を130分以下と短くして結晶を超急冷却するので、その後の欠陥成長あるいは凝集過程を略完全に抑制することができる。

【0022】

【実施例】

*

実施例、比較例の条件と結果の対照表

	炉内構造	結晶冷却過程	結果(COP)
実施例1 (超急冷却)	図1(d)	図2曲線V	図3 V
比較例1 (従来品) (急冷品)	図1(a)	図2曲線I	図3 I
比較例2 (低速品)	図1(a)	図2曲線II	図3 II
比較例3 (徐冷品)	図1(b)	図2曲線III	図3 III
比較例4 (高温徐冷) (低温急冷)	図1(c)	図2曲線IV	図3 IV

【0024】結晶成長後、PW加工(鏡面研磨)を施した後、液組成が $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$ なるSC-1洗浄液にて、液温度を77℃に保ちながら洗浄を行った。その後、パーティクル測定器LS-6030にてパーティクル数をカウントした。尚、外因性のパーティクルと区別する為、SC-1洗浄及びパーティクル測定は5回繰り返して行った。結果を図3にSC-1洗浄を5回繰り返して行った後のCOPサイズ分布ごとに示した。(I)は、1,200℃以上の高温域は急冷である為、欠陥核密度は高いが、1,200℃以下でも急冷である為、成長過程を経ず、0.10から0.16μmの小さいサイズのCOPのみ多い結果となっている。(II)は、1,200℃以上の高温域は徐冷型である為、欠陥核密度は低いと考えられるが、1,200℃以下の低温域で極端に徐冷型である為、欠陥が成長・凝集し巨大化しており、COPとしてカウントされなくなっていると考えられる。(III)は、(II)と同様、1,200℃以上の高温域は徐冷型である為、欠陥核密度は低いと考えられる。1,200℃以下の低温域は低速品程ではないが、徐冷型となっている為、COPサイズ分布に見られるような急冷品(I)に対しサイズアップ傾向が生じたものと考えられる。(IV)では、1,200℃以

* (実施例1、比較例1~4) CZ法で18"φ石英ルツボに、原料多結晶シリコン50kgをチャージし、6"φ、方位(100)の結晶を、5つの態様で引き上げた。これらの炉内構造、結晶冷却過程の関係は表1に示した通りであり、(I)従来法による急冷品(比較例1)、(II)急冷品と同じ炉内構造による低速品、成長速度0.4mm/min(比較例2)、(III)シリコンの融点から1,000℃まで徐冷された徐冷品(比較例3)、(IV)シリコンの融点から1,200℃までは徐冷、1,200℃から1,000℃までは急冷(比較例4)、(V)1200℃から1000℃までの通過時間を130分以下と超急冷却した本発明(実施例1)である。

【0023】

【表1】

上の高温域による点欠陥消滅過程を経ており、尚かつ、1,200℃から1,000℃程度までの低温域での欠陥成長過程を経ていない為に、低速品以上のCOP低減を可能としたものと考えられる。ただし、(IV)の結晶成長速度は(I)に比べ約1割程度低下した。(V)では、1200℃以上の高温域による点欠陥消滅過程の不足により、(IV)よりCOPは増加傾向が見られるものの、従来の(I)に比べ顕著な改善効果が認められる。また(V)の結晶成長速度は(I)に比べ約1~2割程度向上した。

【0025】

【発明の効果】本発明によって、CZ法によって製造されるシリコン単結晶のCOPを減少させることを、従来に比し同等以上の結晶成長速度で行うことができる。しかも、得られるシリコン単結晶には、結晶成長速度を低下させたものごとき巨大なビットを持つこともない。従って、結晶欠陥の少ない高品質のシリコン単結晶を高生産性で得ることができる。また、COPが少ないため、従来CZ法では作製困難であった、パーティクルモニター用のシリコンウェーハも、本発明によって供給が可能となる。よって、従来コスト並もしくはそれ以下

で、良質のCZ法によるシリコン単結晶を提供することができ、産業界でのその利用価値はすこぶる高い。

【図面の簡単な説明】

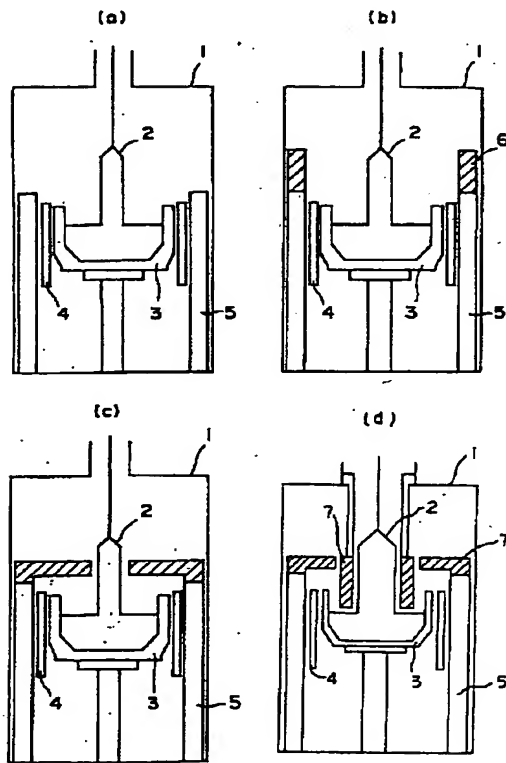
【図1】(a)従来法による急冷品の炉内構造を示した概略断面図である。

(b)上部保温型による徐冷品の炉内構造を示した概略断面図である。

(c)先に提案した発明を実施する場合の炉内構造の一例を示した概略断面図である。(高温徐冷+低温急冷却型)

(d)本発明を実施する場合の炉内構造の一例を示した概略断面図である。(超急冷型)

【図1】



*【図2】各炉内構造に対する結晶冷却過程を示した図である。

【図3】各結晶冷却過程に対する、COPの結果を示した図である。

【符号の説明】

1…チャンバー

2…シリコン単結晶

3…ルツボ

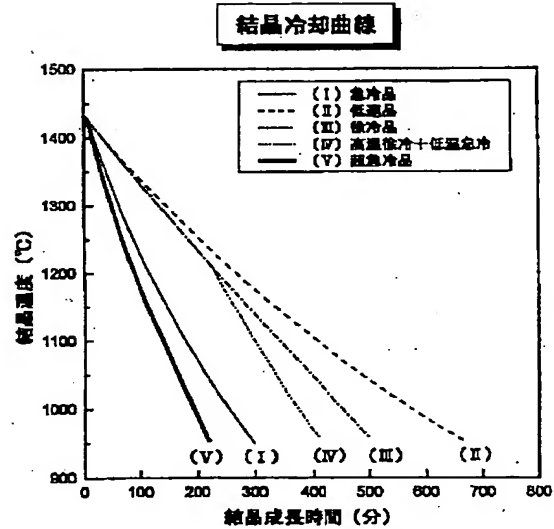
4…カーボンヒーター

10 5…断熱材

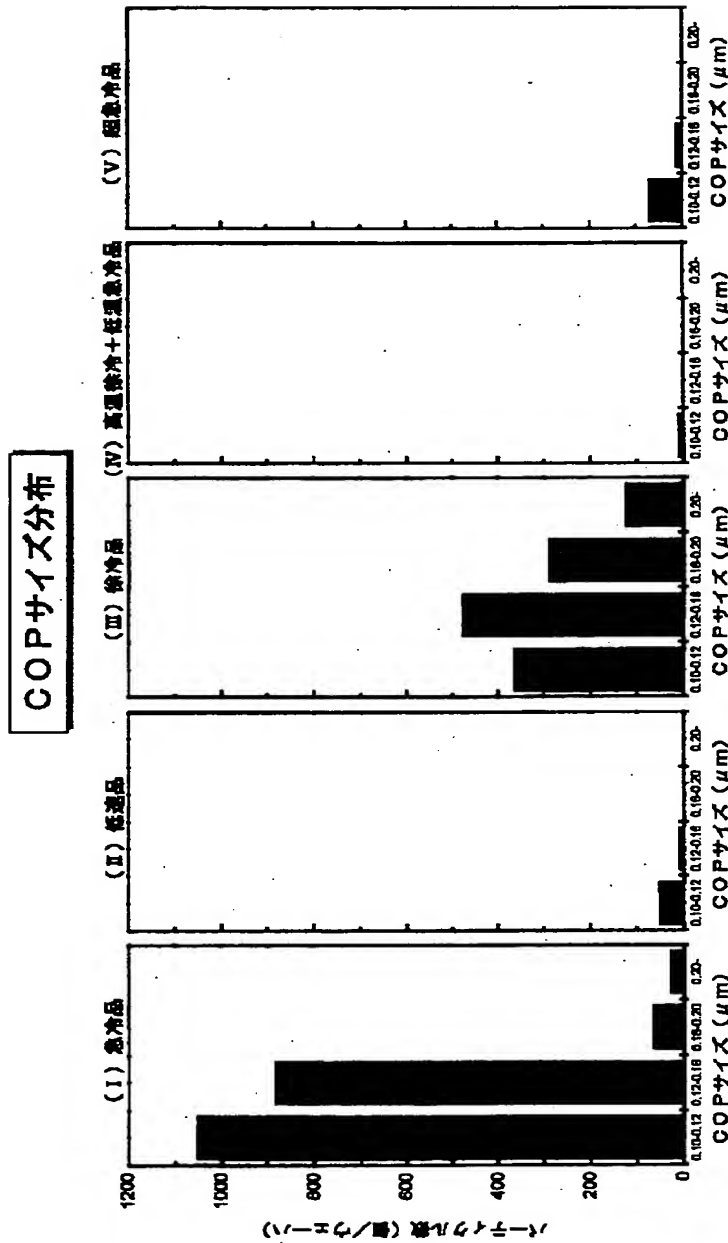
6…上部伸長断熱材

* 7…本発明用断熱材

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 山岸 浩利
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社半導体磯部研究所内